



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C01B 21/064, C23C 18/12</b> <b>C01B 35/14, C04B 41/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/16456</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1992 (01.10.92)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00552</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. März 1992 (13.03.92)</b> <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 08 367.9      15. März 1991 (15.03.91)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH [DE/DE];</b> Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Günter [DE/DE];</b> Klippe 39 B, D-5620 Velbert 11 (DE). <b>PIONTEK,</b> Torsten [DE/DE]; Lindhorststraße 257, D-4250 Bottrop (DE).	<b>(74) Anwalt: FRANKE, Erich; Wacker-Chemie GmbH,</b> Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR PREPARING BORON NITRIDE</b>  <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BORNITRID</b>  <b>(57) Abstract</b>  The invention discloses a method for preparing boron nitride with a predominantly hexagonal structure by reacting lithium nitride with trifluoroborane dialkyletherate and heating the intermediate product of the formula (I): $(\text{BN})_x(\text{F})_y(\text{BF}_2)_y$ obtained to a temperature equal to or greater than 520 °C. In formula (I), x is a number between 3 and 7000, y is a number between 3 and 400 and the quotient x/y is a number between 1 and 18. The intermediate product of formula (I), which is also claimed, can be used to produce boron nitride coatings on metallic or ceramic surfaces.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verfahren zur Herstellung von Bornitrid mit überwiegend hexagonaler Struktur durch Umsetzung von Lithiumnitrid mit Trifluorboran-dialkyletherat und Erhitzen des dabei erhaltenen Zwischenproduktes der Formel (I): $(\text{BN})_x(\text{F})_y(\text{BF}_2)_y$ , wobei x einen Wert von 3 bis 7000, y einen Wert von 3 bis 400 und der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat, auf eine Temperatur von > 520 °C. Das gleichfalls beanspruchte Zwischenprodukt der vorgenannten Formel kann zur Herstellung von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen verwendet werden.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	MI	Mali		

## Verfahren zur Herstellung von Bornitrid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bornitrid mit überwiegend hexagonaler Struktur sowie ein Zwischenprodukt zur Herstellung des Bornitrids und die Verwendung dieses Zwischenproduktes zur Herstellung von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen.

Dünne zusammenhängende Schichten (Filme) aus Nichtoxidkeramiken auf Oberflächen von Werkstoffen aller Art finden in zunehmendem Maße technisches Interesse. Die Keramikfilme verhindern eine Zerstörung der Werkstoffoberfläche, sei es durch Luftsauerstoff bei gleichzeitiger thermischer Beanspruchung, durch ätzende oder korrodierende Chemikalien oder durch Abrieb bei hoher mechanischer Beanspruchung.

Insbesondere Bornitrid zeichnet sich durch seine hohe Temperaturbeständigkeit aus. Es wird in oxidierender Atmosphäre erst bei Temperaturen um 1000°C angegriffen. Außerdem leitet Bornitrid den elektrischen Strom nicht und besitzt einen sehr hohen spezifischen Widerstand.

Für die Herstellung von Bornitrid-Filmen sind aus dem Stand der Technik zahlreiche, jedoch meist sehr energieintensive und apparativ aufwendige Methoden bekannt:

a) "Sputter deposition" (rf-sputtering)

Das Verfahren wird benutzt, wenn eine der Edukt-Komponenten flüchtig ist. Die Phasenbildung verläuft kinetisch kontrolliert, wodurch es möglich ist, auf unbeheizte Oberflächen hochschmelzende Filme aufzubringen. Bei diesem Verfahren wird zur Bornitrid-Film-Herstellung zwischen zwei Elektroden, wobei an der Anode das Substrat und an der Kathode die Borquelle angebracht ist, ein Stickstoffplasma erzeugt. Durch die sehr hohe negative Spannung, die an der Kathode angelegt wird, wird ein Stickstoffionenstrom erzeugt, der aus der Borquelle Bor- oder Bornitrid-Moleküle herauszuschlagen imstande ist. Diese dann ungeladenen Moleküle kondensieren auf der Substratoberfläche zu einem Bornitrid-Film.

b) "Physical vapor deposition" (PVD)

Bei einem Druck von  $10^{-4}$  Pa wird auf einem Substrat durch Elektronenstrahlbeschuss ein Bor-Film von 100 bis 200 nm Dicke aufgebracht. Dieser Bor-Film wird anschließend mit 100 keV Stickstoffionen mit einer Strahlungsdichte von  $6 \times 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> beschossen, wobei sich aus dem Bor-Film ein Bornitrid-Film bildet.

c) "Reactive ion beam assisted deposition" (RIBAD)

Es handelt sich dabei um eine Methode, bei der simultan oder sequentiell Substratoberflächen mit Bor beschichtet oder in borbeschichtete Oberflächen Stickstoffionen implantiert werden. Durch diese Methode ist es möglich, Filme größerer Dicke zu erhalten.

d) "Dynamic mixing" (IVD)

Bei dieser gemischten Methode wird gleichzeitig ein Ionenstrahl des einen Elementes erzeugt und die zweite Komponente verdampft. Bornitrid-Filme werden durch Verdampfen von Bor

und gleichzeitiger Erzeugung eines Stickstoffionenstrahls mit einer Energie von 200 eV bis 40 keV hergestellt.

e) "Direct ion beam deposition"

Mit Hilfe eines Primär-Elektronen-Strahls wird aus einem Borazin-Plasma ( $B_3N_3H_6$ ) ein Ionenstrahl erzeugt, der auf eine Substratoberfläche fokussiert wird und so einen Bornitrid-Film bildet.

f) "Chemical vapor deposition" (CVD)

In der Gasphase reagieren zwei oder mehr Edukt-Komponenten, wobei sich unter Bildung von flüchtigen Nebenprodukten auf einem in den Gasraum eingebrachten Substrat ein Film bildet. Bornitrid-Filme durch CVD werden z.B. aus einem Gemisch  $BCl_3-N_2-H_2-Ar$  erhalten. Von dieser Methode gibt es noch mehrere Abwandlungen.

Eine ausführliche Schilderung dieses Standes der Technik kann dem Buch "Synthesis and Properties of Boron Nitride" von John J. Pouch and Samuel A. Alterovitz, Verlag Trans Tech Publications, entnommen werden.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit dem Problem der möglichst einfachen Herstellung von Bornitrid und Bornitrid-Filmen auf metallischen oder keramischen Oberflächen, wobei das Bornitrid überwiegend in hexagonaler Form vorliegen soll. Der Erfindung liegt dabei insbesondere das Problem zugrunde, eine Zwischenverbindung zu finden, die leicht herstellbar und sicher handhabbar ist und, gegebenenfalls direkt auf Oberflächen unter Filmbildung, unter möglichst schonenden Bedingungen ohne größeren apparativen Aufwand in Bornitrid umgewandelt werden kann.

Die Erfindung betrifft in einer ersten Ausgestaltung ein Verfahren mit dem Kennzeichen, daß man

- 4 -

a) Lithiumnitrid in Form einer Suspension in wasserfreiem Dialkylether, dessen Alkylreste 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, mit einem Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat, dessen Alkylreste 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, unter Rühren in einem Temperaturbereich von 20 bis 230°C 2 bis 24 Stunden umgesetzt,

b) das erhaltene Zwischenprodukt der allgemeinen durchschnittlichen Formel



wobei  $x$  einen Wert von 3 bis 7000,  
 $y$  einen Wert von 3 bis 400 und  
der Quotient  $x/y$  einen Wert von 1 bis 18 hat,

aus dem Reaktionsgemisch entfernt, noch im Reaktionsprodukt enthaltenes Trifluorboran-dialkyletherat und das als Nebenprodukt entstandene Lithiumtetrafluoroborat mit einem geeigneten Lösungsmittel auswäscht und dann

c) das Zwischenprodukt der Formel I durch Erhitzen auf eine Temperatur von  $\geq 520^\circ\text{C}$  in Bornitrid umwandelt.

In dem Verfahrensschritt a) verwendet man als Reaktionsmedium wasserfreien Dialkylether, dessen Alkylreste 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Di-n-butylether. Die Alkylreste können aber z.B. auch Ethyl-, Propyl- oder Hexylreste sein. Der Ether kann auch ein gemischter Ether, wie z.B. der n-Propyl-n-butylether, sein. Der Di-n-butylether ist aufgrund seines Siedepunktes von 140°C bevorzugt. Sein Siedepunkt liegt somit im beanspruchten Bereich von 20 bis 230°C, so daß man die Reaktion unter Rückfluß vornehmen kann.

Als Trifluorboran-dialkyletherate werden Verbindungen eingesetzt, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome im Alkylrest aufweisen. Insbesondere bevorzugt ist Trifluorboran-dibutyletherat. Man verwendet für die Umsetzung einen Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat (bezogen auf Lithiumnitrid). Bevorzugt ist ein 4- bis 6facher Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat.

Im Verlauf der Umsetzung verschwindet die rote Farbe des Lithiumnitrids vollständig. Es entsteht ein farbloses Produkt, das als Nebenprodukt Lithiumtetrafluoroborat enthält. Der Feststoff wird vom flüssigen Reaktionsmedium durch Filtrieren, Dekantieren, Zentrifugieren oder andere bekannte Methoden zum Abtrennen von Feststoffen aus Flüssigkeiten abgetrennt.

In der Stufe b) wird das als Nebenprodukt entstandene Lithiumtetrafluoroborat mit einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran, ausgewaschen. Das ausgewaschene Zwischenprodukt wird anschließend von angelagertem Tetrahydrofuran vorzugsweise durch Erhitzen auf 200 bis 280°C befreit.

Man erhält das Zwischenprodukt der Formel I, welches in der Verfahrensstufe c) durch Erhitzen auf eine Temperatur von  $\geq 520^{\circ}\text{C}$  in Bornitrid umgewandelt wird. Diese Umwandlung erfolgt vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum. Erhitzt man das Zwischenprodukt unter Sauerstoffzutritt, erhält man sauerstoffhaltiges Bornitrid, welches eine hohe Härte (Mohs-Härte 7 bis 8) aufweist. Je schneller die Erhitzung und damit die Umwandlung des Zwischenproduktes erfolgt, um so größer sind die amorphen Anteile im erhaltenen Bornitrid, wie dies durch Debye-Scherrer-Aufnahmen leicht nachgewiesen werden kann.

- 6 -

Das Zwischenprodukt I, welches einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet, entspricht der durchschnittlichen allgemeinen Formel



wobei  $x$  einen Wert von 3 bis 7000,  
 $y$  einen Wert von 3 bis 400 und  
der Quotient  $x/y$  einen Wert von 1 bis 18 hat.

Bevorzugte Bereiche für  $x$  sind 2000 bis 7000,  
bevorzugte Bereiche für  $y$  sind 200 bis 400 und  
bevorzugte Bereiche für den Quotienten  $x/y$  sind 10:1 bis 18:1.

Das Zwischenprodukt ist ein feines, weißes Pulver. Es weist im Debye-Scherrer-Diagramm sehr breite Reflexe bei  $2\theta = 26,5^\circ$  und  $2\theta = 42,5^\circ$  auf, welche durch die geringe Teilchengröße des Pulvers bedingt sind. Eine DSC-Aufnahme der Verbindung zeigt, falls noch kleine restliche Mengen Tetrahydrofuran im Produkt enthalten sind, ein bei  $220^\circ\text{C}$  beginnendes exothermes Signal. Bei  $520^\circ\text{C}$  tritt ein weiteres, stark exothermes Signal auf, welches durch die beginnende Trifluorboranabspaltung verursacht wird.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Zwischenverbindung I besteht in ihrer leichten Handhabbarkeit und in ihrer verhältnismäßig einfachen Herstellung. Das Zwischenprodukt kann auf Oberflächen von Metallen oder Keramiken aufgebracht und somit an Ort und Stelle in Bornitrid überführt werden. Dabei spielt die Form und Größe der zu vergütenden Oberfläche keine entscheidende Rolle. Es wird lediglich ein geeigneter, gegebenenfalls evakuierbarer oder mit Inertgas beauf-



- 7 -

schlagbarer und auf Temperaturen von  $\geq 500^{\circ}\text{C}$  beheizbarer Glühofen benötigt.

Das erfindungsgemäße Zwischenprodukt ist somit ein depotfähiger, lagerstabiler und leicht auf Oberflächen aufbringbarer Bornitrid-Vorläufer.

Die Erfindung betrifft deshalb als weiteren Gegenstand die Verwendung des Zwischenproduktes der Formel I zum Herstellen von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen, wie z.B. Oberflächen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , Mischkeramiken, Metallen und Edelmetallen.

Die zu beschichtenden Teile werden vorteilhafterweise im Rahmen einer Vorbehandlung entfettet. Die Beschichtung selbst wird durch Auftragen einer Dispersion des Zwischenprodukts I beispielsweise durch Sprühen, Streichen oder Tauchen vorgenommen. Als Dispergiermedien zur Herstellung der Dispersion des Zwischenprodukts I werden bevorzugt weitgehend wasserfreie Lösungsmittel wie Toluol, Ether, Alkene und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Die derart beschichteten Teile werden anschließend für einen Zeitraum von 1 bis 5 h auf eine Temperatur  $\geq 520^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die erfindungsgemäß beschichteten Teile eignen sich bevorzugt als Gleit- und Lagerelemente.

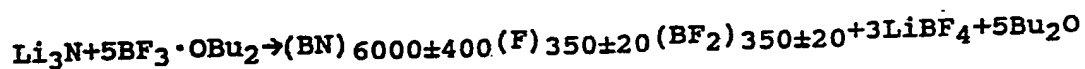
Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

### 1. Beispiel

Zu einer Suspension von 5,0 g (144 mMol) Lithiumnitrid in 150 ml absolutiertem Di-n-butylether gibt man langsam den

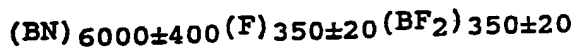
- 8 -

fünffachen Überschuß (150 ml  $\approx$  144,7 g  $\approx$  730 mMol) an Trifluorboran-dibutyletherat:



Unter Rühren erhitzt man die Suspension ca. 6 h lang unter Rückfluß. Hierbei verschwindet die rote Farbe des Lithiumnitrids vollständig. Es entsteht ein farbloses Produkt. Der Feststoff wird abgefrittet und mit absolutiertem Diethylether mehrfach gewaschen, um anhaftendes Trifluorboran-dibutyletherat zu entfernen. Anschließend wird der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Das Produktgemisch wird zum Entfernen des  $\text{LiBF}_4$  mit absolutiertem Tetrahydrofuran versetzt und ca. 2 h gerührt. Der verbleibende Feststoff wird abgefrittet und mit absolutiertem Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Zwischenprodukt der Formel



wird nun unter Schutzgas bei 250°C von angelagertem Tetrahydrofuran befreit.

Das erhaltene Zwischenprodukt (f-BN) wird durch langsames Erhitzen auf 1100°C in Schutzgasatmosphäre unter Abspalten von Trifluorboran zu hexagonalem BN (h-BN) umgewandelt.

Durch schlagartiges Erhitzen auf 1100°C läßt es sich zu einem Bornitrid kondensieren, welches in Debye-Scherrer-Aufnahmen die Reflexe von h-BN aufweist. Diese sind jedoch stark verbreitert, was auf große amorphe Bereiche hindeutet.

Erhitzen an Luft auf 1100°C führt zu einem sehr harten Material (Mohs-Härte 7 bis 8), das aber große Mengen Sauerstoff beinhaltet.

Das Zwischenprodukt (f-BN) zeigt in einer DSC-Aufnahme einen sehr breiten Reflex bei  $2\theta = 26,5^\circ$  (002) und einen sehr breiten Reflex bei  $2\theta = 42^\circ$  (100, 101), was auf ein dreidimensional ungeordnetes Bornitrid schließen läßt, bei dem zwar bereits die Schichten in einer gewissen Größe ausgebildet sind, die dreidimensionale Zusammenlagerung zu h-BN oder r-BN jedoch noch nicht erfolgt ist.

## 2. Beispiel

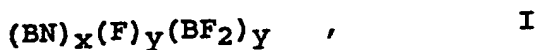
Das nach Beispiel 1 erhaltene Zwischenprodukt (f-BN) wird mit trockenem Toluol zu einer 10%igen Suspension dispergiert und in einer Glovebox auf die Gleitflächen eines SiC-Gleit-rings durch Sprühen gleichmäßig aufgetragen. Das noch feuchte Teil wird in einen Ofen gebracht und mit N<sub>2</sub> gespült. Durch langsames Erhitzen innerhalb von 60 Min. auf 200°C wird das Lösemittel vertrieben. Danach wird die Temperatur innerhalb 5 Std. kontinuierlich auf 1100°C erhöht. Die Beschichtung wird dabei in h-BN umgewandelt. Im Anwendungstest wird am erfindungsgemäß beschichteten SiC-Gleitring gegenüber einem nicht beschichteten SiC-Gleitring ein um 50% niedrigerer Reibungskoeffizient gemessen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid mit überwiegend hexagonaler Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Lithiumnitrid in Form einer Suspension in wasserfreiem Dialkylether, dessen Alkylreste 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, mit einem Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat, dessen Alkylreste 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, unter Rühren in einem Temperaturbereich von 20 bis 230°C 2 bis 24 Stunden umsetzt,

b) das erhaltene Zwischenprodukt der allgemeinen durchschnittlichen Formel



wobei  $x$  einen Wert von 3 bis 7000,  
 $y$  einen Wert von 3 bis 400 und  
der Quotient  $x/y$  einen Wert von 1 bis 18 hat,

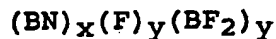
aus dem Reaktionsgemisch entfernt, noch im Reaktionsprodukt enthaltenes Trifluorboran-dialkyletherat und das als Nebenprodukt entstandene Lithiumtetrafluoroborat mit einem geeigneten Lösungsmittel auswäscht und dann

c) das Zwischenprodukt der Formel I durch Erhitzen auf eine Temperatur  $\geq 520^\circ\text{C}$  in Bornitrid umwandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe a) als Trifluorboran-dialkyletherat Trifluorboran-dibutyletherat verwendet.

- II -

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe b) das Lithiumtetrafluoroborat mit Tetrahydrofuran auswäscht und das gereinigte Zwischenprodukt der Formel I nach dem Auswaschen durch Erhitzen auf eine Temperatur von 200 bis 280°C von angelagertem Tetrahydrofuran befreit.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe c) die Umwandlung des Zwischenproduktes I in Bornitrid unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe c) die Umwandlung des Zwischenproduktes I in Bornitrid unter Sauerstoffzutritt durchführt.
6. Verbindung der allgemeinen Formel



wobei x einen Wert von 3 bis 7000,  
y einen Wert von 3 bis 400 und  
der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat.

7. Verwendung der Verbindung des Anspruchs 6 zum Herstellen von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen.
8. Verfahren zur Herstellung von BN-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen, gekennzeichnet dadurch, daß eine Verbindung nach Anspruch 6 in einem Lösemittel dispergiert, auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen und unter Schutzgas auf  $\geq 520^\circ\text{C}$  erhitzt wird.

- 12 -

9. Verwendung von nach Anspruch 8 beschichteten Teilen als Gleit- und/oder Lagerelement.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 92/00552

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C01B21/064; C23C18/12; C01B35/14; C04B41/50														
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</div> <div style="width: 70%; border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</div> </div> <div style="padding: 5px 0;">         Int.Cl.<sup>5</sup> C01B; C23C; C04B       </div> <div style="padding: 5px 0; font-size: small;">         Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup> </div>														
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">WO,A,8802003 (SRI INTERNATIONAL) 24 March 1988, see example 5</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US,A,4971779 (R.T. PAINE ET AL.) 20 November 1990, see column 5, line 43 - line 48</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">CHEMICAL ABSTRACTS, Vol.110, No.22, 29 May 1989, Columbus, Ohio, US, Abstract No. 195814P, page 170; see abstract &amp;DD,A,259148 AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 17 August 1988.</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </tbody> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	WO,A,8802003 (SRI INTERNATIONAL) 24 March 1988, see example 5	1-9	A	US,A,4971779 (R.T. PAINE ET AL.) 20 November 1990, see column 5, line 43 - line 48	1-9	A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol.110, No.22, 29 May 1989, Columbus, Ohio, US, Abstract No. 195814P, page 170; see abstract &DD,A,259148 AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 17 August 1988.	1
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>												
A	WO,A,8802003 (SRI INTERNATIONAL) 24 March 1988, see example 5	1-9												
A	US,A,4971779 (R.T. PAINE ET AL.) 20 November 1990, see column 5, line 43 - line 48	1-9												
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol.110, No.22, 29 May 1989, Columbus, Ohio, US, Abstract No. 195814P, page 170; see abstract &DD,A,259148 AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 17 August 1988.	1												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>														
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of the Actual Completion of the International Search  <div style="text-align: center;">16 June 1992 (16.06.92)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Date of Mailing of this International Search Report  <div style="text-align: center;">26 June 1992 (26.06.92)</div> </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           International Searching Authority  <div style="text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">           Signature of Authorized Officer         </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center;">16 June 1992 (16.06.92)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center;">26 June 1992 (26.06.92)</div>	International Searching Authority <div style="text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</div>	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center;">16 June 1992 (16.06.92)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center;">26 June 1992 (26.06.92)</div>													
International Searching Authority <div style="text-align: center;">EUROPEAN PATENT OFFICE</div>	Signature of Authorized Officer													

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200552  
SA 57214**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8802003	24-03-88	US-A- 4801439	31-01-89
		EP-A, B 0282561	21-09-88
		GB-A- 2205563	14-12-88
		JP-T- 1500832	23-03-89
		NL-T- 8720501	01-08-88
		US-A- 5017529	21-05-91
US-A-4971779	20-11-90	US-A- 5082693	21-01-92
DD-A-259148		None	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00552

<b>I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C01B21/064;                      C23C18/12;                      C01B35/14;                      C04B41/50		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C01B ;                      C23C ;                      C04B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup></b>		
Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	WO,A,8 802 003 (SRI INTERNATIONAL) 24. März 1988 siehe Beispiel 5	1-9
A	US,A,4 971 779 (R.T. PAINE ET AL.) 20. November 1990 siehe Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 48	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 22, 29. Mai 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 195814P, Seite 170 ; siehe Zusammenfassung & DD,A,259 148 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 17. August 1988	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist,</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
16. JUNI 1992	26 JUN 1992	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	REEDIJK A.M.E. <i>Reedijk</i>	

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200552  
SA 57214

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/06/92.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8802003	24-03-88	US-A- 4801439	31-01-89
		EP-A, B 0282561	21-09-88
		GB-A- 2205563	14-12-88
		JP-T- 1500832	23-03-89
		NL-T- 8720501	01-08-88
		US-A- 5017529	21-05-91
US-A-4971779	20-11-90	US-A- 5082693	21-01-92
DD-A-259148		Keine	

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82